

①



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

① Veröffentlichungsnummer:

① Publication number:

① Numéro de publication:

0 1 1 9 2 2 6

Internationale Anmeldung veröffentlicht durch die  
Weltorganisation für geistiges Eigentum unter der Nummer:

WO 84/00877 (art.158 des EPÜ).

International application published by the World  
Intellectual Property Organisation under number:

WO 84/00877 (art.158 of the EPC).

Demande internationale publiée par l'Organisation  
Mondiale de la Propriété Intellectuelle sous le numéro:

WO 84/00877 (art.158 de la CBE).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>3</sup> :</b> A23L 3/34, 3/36; A23B 4/08 A23B 4/14; A23K 3/00 A01N 43/80, 33/12	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 84/ 00877</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. März 1984 (15.03.84)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP83/00234 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 8. September 1983 (08.09.83)  <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 32 33 607.1 <b>(32) Prioritätsdatum:</b> 10. September 1982 (10.09.82) <b>(33) Prioritätsland:</b> DE  <b>(71)(72) Anmelder und Erfinder:</b> RIEMER, Freimut [DE/DE]; Höfgensweg 8, D-5135 Selfkant-Tüddern (DE).  <b>(74) Anwalt:</b> PAUL, Dieter-Alfred; Erftstrasse 82, D-4040 Neuss (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), HU, JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU, US.		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> ANTIMICROBIAL TREATMENT PROCESS FOR FOOD AND FODDER PRODUCTS  <b>(54) Bezeichnung:</b> MITTEL ZUR ANTIMIKROBIELLEN BEHANDLUNG VON LEBENS- UND FUTTERMITTELN  <b>(57) Abstract</b> <p>In an empty antimicrobial treatment process, particularly for food products intended to be deep-frozen such as fish, meat, shrimps, poultry as well as fodder products, particularly dry fodder based on fish and whale waste, shrimp meal, milled animal carcasses, meat and dried blood fodder meals, a quaternary onium compound, particularly a quaternary ammonium compound, is mixed with at least another ingredient. In order to obtain a wider activity spectrum and an improved deposition effect, the other ingredient is at least an isothiazolinone compound.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Bei einem Mittel zur antimikrobiellen Behandlung insbesondere von zur Tiefkühlung vorgesehenen Lebensmitteln wie beispielsweise Fisch, Fleisch, Garneelen, Geflügel, sowie von Futtermitteln, insbesondere Trockenfutter aus Fisch- und Walabfällen, Garneelenmehlen, Tierkörpermehlen, Fleischfuttermehlen und Blutmehlen, ist eine quaternäre Oniumverbindung, insbesondere eine quaternäre Ammoniumverbindung mit zumindest einem weiteren Bestandteil vermischt. Um ein breiteres Wirkungsspektrum und eine verbesserte Depotwirkung zu erzielen, ist der weitere Bestandteil zumindest eine Isothiazolinone-Verbindung.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	LI	Liechtenstein
AU	Australien	LK	Sri Lanka
BE	Belgien	LU	Luxemburg
BR	Brasilien	MC	Monaco
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MG	Madagaskar
CG	Kongo	MR	Mauritanien
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Soviet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika
KP	Demokratische Volksrepublik Korea		

-1-

Mittel zur antimikrobiellen Behandlung von Lebens-  
und Futtermitteln

5

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur antimikrobiel-  
len Behandlung von insbesondere zur Tiefkühlung vor-  
gesehenen Lebensmitteln, wie beispielsweise Fisch,  
10 Fleisch, Garneelen, Geflügel, sowie von Futtermit-  
teln, insbesondere Trockenfutter aus Fisch- und Wal-  
abfällen, Garneelenmehlen, Tierkörpermehlen, Fleisch-  
futtermehlen und Blutmehlen, bei dem eine quaternäre  
Oniumverbindung, insbesondere eine quaternäre Ammo-  
15 niumverbindung zumindest mit einem weiteren Bestand-  
teil vermischt ist.

In der DE-PS 24 50 660 ist ein Verfahren zur antimi-  
krobiellen Behandlung von bestimmten Futtermitteln  
20 beschrieben, bei dem quaternäre Oniumverbindungen zu-  
sammen mit Polyalkylenglykolen in wässriger Lösung  
bzw. Dispersion dem Futtermittel beigemischt und bei  
erhöhter Temperatur auf diese zur Anwendung gebracht  
werden. Mit diesem Verfahren können insbesondere Trok-  
25 kenfuttermehle mit befriedigendem Erfolg antimikro-



- 2 -

biell behandelt werden. Das dabei verwendete Mittel zeichnet sich durch im Vergleich zu anderen bekannten chemischen Desinfektionsmitteln und zu physikalischen Keimtötungsverfahren durch eine relativ gute Depotwirkung und geringe Toxizität sowie durch Preiswürdigkeit aus.

Allerdings hat sich sein Wirkungsspektrum gegen die verschiedenen Mikroorganismen als nicht so breit erwiesen, wie es im Hinblick auf eine möglichst universelle Anwendbarkeit wünschenswert wäre. Auch die Depotwirkung befriedigte bisher nicht völlig. Dies gilt vor allem für die antimikrobielle Behandlung von in der DE-PS 24 50 666 nicht angegebenen Futtermitteln sowie von Lebensmitteln, insbesondere von zur Tiefkühlung vorgesehenen Lebensmitteln. Gerade hier besteht jedoch wegen des weltweit ansteigenden Bedarfs an Tiefkühl-Lebensmitteln sowie deren Transport über sehr lange Transportwege eine sehr hohe Gefahr eines möglichen Salmonellenbefalls. Dieser Befall kann bereits während der Verarbeitungsstufe oder durch kurzzeitigen Temperaturanstieg über 0°C während der Transportphase eintreten. Die Entwicklung pathogener Keime, speziell von Salmonellen, ist dann evident. Tagtäglich werden weltweit Fälle von Salmonellose mit Todesfolge festgestellt.

Eine antimikrobielle Behandlung von Tiefkühl-Lebensmitteln ist deshalb angezeigt, um die Waren vor dem Einfriesprozeß von pathogenen Keimen freizuhalten. Weiterhin sollte eine gewisse Depotwirkung erzielt werden, so daß im Produkt bzw. im Auftauwasser keine pathogenen Keime, insbesondere Salmonellen, auftreten können. Physikalische Keimtötungsverfahren (Hitzesterilisation, UV-Bestrahlung) lassen sich nicht oder nur



- 3 -

im beschränkten Umfang anwenden. Die Hitzesterilisation ist wegen des Produktionsablaufes bei der Tiefkühl-Herstellung nicht möglich. Die immensen Energiekosten, die eine schnelle Abkühlung auf die geforderten Temperaturen mit sich bringen würden, zusammen mit der Gefahr einer zwischenzeitlich erneuten Infektion der Waren ist ohne weiteres erkennbar.

Ein weiterer Nachteil des aus der DE-PS 24 50 666 bekannten Mittels besteht darin, daß die Lösung bzw. Dispersion zur Verbesserung der Löslichkeit und Wirksamkeit bei der Anwendung erwärmt werden muß. Auch dies schränkt den Anwendungsbereich - abgesehen vom apparativen und energiemäßigen Aufwand - ein.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Mittel bereitzustellen, mit dem eine Vielzahl von Futter- und Lebensmitteln, insbesondere von Tiefkühl-Lebensmitteln, antimikrobiell behandelt werden kann und daß sich zudem durch ein sehr breites Wirkungsspektrum und verbesserte Depotwirkung auszeichnet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der weitere Bestandteil, der mit der quaternären Oniumverbindung vermischt werden soll, zumindest eine Isothiazolinone-Verbindung ist. Solche Isothiazolinone-Verbindungen sind ansich beispielsweise in der US-PS 37 61 488 beschrieben, jedoch nicht in Kombination mit quaternären Oniumverbindungen und nicht im Zusammenhang mit dem hier gedachten Anwendungsbereich.

Die erfindungsgemäße Mischung zeichnet sich durch



- Eigenschaften aus, die aufgrund der bekannten Eigenschaften der Einzelbestandteile nicht zu erwarten waren und deshalb auf einer synergistischen Wirkung beruhen müssen. So ist die antimikrobielle Wirkung wie auch das Wirkungsspektrum wesentlich verbessert. Das Mittel kann deshalb zur antimikrobiellen Behandlung einer Vielzahl von Futtermitteln und vor allem für Lebensmittel eingesetzt werden, wobei es sich insbesondere für tiefgekühlte Lebensmittel eignet. Dabei hat es sich gezeigt, daß mit ihm eine ausgezeichnete Depotwirkung über sehr lange Zeiten erzielt werden kann. Auch ist seine einfache Handhabung selbst unter ungünstigen technischen Bedingungen hervorzuheben, da seine Wirksamkeit und Löslichkeit schon bei normalen Raumtemperaturen, und auch schon wenige Grade über 0°C, gegeben ist. Auf eine Erwärmung, wie dies bei dem Mittel nach der DE-PS 24 50 666 noch erforderlich war, kann hier verzichtet werden.
- 20 Keines der auf dem Markt befindlichen chemischen Desinfektionsmittel oder der bekannten physikalischen Keimtötungsverfahren kann mit ähnlich günstigen Eigenschaften aufwarten. Entweder sind sie aus toxikologischer oder aus verfahrenstechnischer Sicht oder sogar hinsichtlich der Kosten und der Wirkung, insbesondere der Depotwirkung, dem erfindungsgemäßen Mittel wesentlich unterlegen.
- 30 Diese eindrucksvollen Vorteile waren nicht zu erwarten, denn die quaternären Oniumverbindungen haben nicht ein so breites antimikrobielles Wirkungsspektrum und eine vergleichsweise kurze Depotwirkung. Zudem verlieren sie bei Anwesenheit von anionenaktiven Substanzen und eiweißhaltiger Begleitstoffe ihre keimtötende Wirkung.
- 35 Den Isothiazolinone-Verbindungen fehlt es an schneller





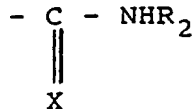
- 5 -

Abtötungswirkung gegenüber Mikroorganismen, wie Pilzen, Bakterien, Hefen und Algen, was jedoch ein wesentliches Erfordernis für die Behandlung in Wasch-, Spül-, Tauch-, Sprüh- oder Tränkverfahren ist.

5

Als besonders geeignet haben sich Isothiazolinone-Verbindungen der im Anspruch 2 angegebenen allgemeinen Formel erwiesen. Dabei können sowohl R und R<sub>1</sub> Wasserstoffatome, Chloratome, Bromatome oder Methylgruppen bedeuten. Y kann eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Cyklohexylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine niedermolekulare Alkylgruppe oder niedermolekulare Alkoxygruppe substituierte Aralkylgruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, eine 2- oder 4-Chlorbenzylgruppe, eine 2,4- oder 3,4-Dichlorbenzylgruppe, eine Hydroxymethylgruppe, ein gegebenenfalls durch Chlor, niedermolekulare Alkylgruppen, eine Nitrogruppe oder Carbäthoxygruppe substituierter Phenylrest oder eine Carbamoxyalkylgruppe der allgemeinen Formel

20



25

sein. Darin kann X ein Sauerstoffatom oder Schwefelatom und R<sub>2</sub> eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Carbäthoxymethylgruppe, eine Chlorphenylgruppe, eine 2,5- oder 3,4-Dichlorphenylgruppe oder eine 4-Nitrophenylgruppe bedeuten.

30

35

Sehr günstige Werte werden mit Isothiazolinone-Verbindungen erzielt, die als Isothiazolin-Verbindungen mit der Zusammensetzung 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one und 2-methyl-4-isothiazolin-3-one im Gewichtsverhältnis 3:1 ausgebildet sind. Die zugehörige grafische Dar-



- 6 -

stellung der Formel ist dem Anspruch 4 zu entnehmen.  
Die Molekulargewichte dieser Isothiazolin-Verbindungen  
betragen dabei ca. 148,5 bzw. 114.

5 Als quaternäre Oniumverbindungen kommen die mit der im  
Anspruch 5 angegebenen allgemeinen Formel in Frage, wo-  
bei sich als günstig erwiesen hat die quaternäre Am-  
moniumverbindung mit der im Anspruch 6 angegebenen For-  
mel, bei der der Substituent R ein n-Alkyl mit der Ver-  
10 teilung 40% C12, 50% C14 und 10% C16 ist.

Das Gewichts-Mischungsverhältnis der quaternären Onium-  
verbindung zu der Isothiazolinone-Verbindung sollte im  
Bereich von 1:1 bis 20:1, vorzugsweise im Bereich von  
15 9:1 liegen.

Das erfindungsgemäße Mittel kann auf einfache Weise  
bei der antimikrobiellen Behandlung angewendet werden.  
Bei der Anwendung für Futtermittel sollte ein Gewichts-  
20 verhältnis von einem Teil des erfindungsgemäßen Mittels  
auf 50 bis 250 Teile des Futtermittels eingehalten wer-  
den. Soweit das Mittel für Lebensmittel angewendet wird,  
empfiehlt sich eine wässrige Lösung in einer Konzentra-  
tion von 1:500 bis 1:2500, die beispielsweise als  
25 Wasch-, Spül-, Sprüh- oder Tränkwasser im letzten Pro-  
duktionsschritt vor der Tiefkühlphase verwendet werden  
kann.

Die Herstellung des vorbeschriebenen Mittels geschieht  
30 durch Vermischung der jeweiligen Isothiazolinone-Verbin-  
dung mit der jeweiligen quaternären Ammoniumverbindung,  
wobei zweckmäßigerweise erstere der letzteren zugemischt  
wird. Vorzugsweise soll die Vermischung bei Temperaturen  
zwischen 25 bis 45°C, ansonsten bei Umgebungsdruck statt-  
35 finden.



Die Erfindung ist im Nachstehenden beispielsweise erläutert.

Beispiel 1

- 5 Es wurde ein Gemisch gebildet mit neun Gewichtsteilen eines quaternären Ammoniumsalzes mit den Substituenten Dimethyl, Benzyl und n-Alkyl, letzteres in der Verteilung 40% C12, 50% C14 und 10% C16, und  
10 ein Gewichtsteil einer Isothiazolin-Verbindung in der Zusammensetzung 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one (3) + 2-methyl-4-isothiazolin-3-one (1). Dieses Gemisch wurde im Verhältnis von 1:100 einer Fischmehl- bzw. Tiermehl-Rohmenge zugesetzt. Die Rohmengen wurden  
15 mit verschiedenen Salmonellastämmen (Salmonella Eimsbüttel, S. Livingstone, S. Montevideo) beimpft, mit Tetrathionate enrichment Medium ganz überschichtet und bei 40°C bebrütet. 24 Stunden später wurde auf  
20 selektives Media (S.S. Agar, Wilson & Blair, McConckey) übergeimpft und auf Salmonellen-Wachstum überprüft. Einige der Versuchsmuster wurden während der Versuchslaufzeit reinfiziert, um die Resistenz gegenüber erneutem Salmonellenbefall festzustellen.
- 25 Während des ersten Versuchszeitraums über drei Monate wurde sowohl mit als auch ohne Reinfektion kein erneuter Salmonellenbefall festgestellt, und zwar weder im Fisch- noch im Tiermehl. Die Muster wurden nach  
30 sechs, acht und zwölf Monaten erneut untersucht, um festzustellen, ob nach dieser Lagerzeit die am Anfang



beimpften Salmonellenstämme wieder isoliert werden können. Das Ergebnis war bei allen Muster negativ. Demnach ergibt das in diesem Beispiel verwendete Gemisch einen sofortigen Schutz gegen Salmonellenbefall mit einer Depotwirkung von mindest zwölf Monaten bei handelsüblicher Lagerung.

### Beispiel 2

Es wurde dasselbe Gemisch wie im Beispiel 1 im Verhältnis 1:1000 dem Wasch-, Spül-, Sprüh- oder Tränkwasser zur Behandlung von für die Tiefkühlung vorgesehenen Lebensmitteln zugegeben, und zwar in dem jeweils letzten Produktionsschritt vor der Tiefkühlphase. Die anschließend schockgefrorenen Produkte wurden gemäß den Herstellervorschriften gelagert und nach dem Auftauen einer bakteriologischen Prüfung auf Salmonellenbefall unterzogen. Weder nach kurzen noch nach längeren Tiefkühlagerzeiten wurden im Produkt oder im Auftauwasser Salmonellen oder andere pathogene Keime festgestellt. Ein Versuch, in dem einer kurzzeitigen Auftauperiode auf +5°C eine erneute Tiefkühlperiode folgte, zeigte nach dem entgültigen Auftauen des Produkts ebenfalls einen negativen Befund.

### Beispiel 3

Zur Darstellung der bakteriziden und fungiziden Wirkung wurde ein üblicher Test durchgeführt, bei dem die Wirksamkeit von zwei Testkomponenten untersucht wurde. Die eine Testkomponente war das schon aus den Beispielen 1 und 2 bekannte Gemisch, die andere, hier Vergleichskomponente genannt, das in der DE-PS 24 50 666 beispielhaft erwähnte Gemisch. Bei diesem Gemisch wurde ein Gewichtsteil eines quaternären



Ammoniumsalzes mit den Substituenten Dimethyl, Äthyl, Benzyl und n-Alkyl, letzteres in der Verteilung 50% C12, 30% C14, 17% C16 und 3% C18, mit zwei Gewichtsteilen einer wässrigen Polyäthylenglykol-Dispersion versetzt, wobei sich ein Feststoffgehalt von 20% und ein Molekulargewicht von ca. 600 ergab.

Test- und Vergleichskomponenten wurden jeweils in Trypticase Sojabohnenextrakt seriell verdünnt. Sie wurden dann einer 1:100 Beimpfung mit Testbakterien, und zwar 24 Stunden alten Bakterienkulturen, und einer Pilzspurensuspension, und zwar sieben bis 14 Tage alten und in 7 ml deionisiertem Wasser gewaschenen Pilzkulturen, unterworfen. Der bakterizide bzw. fungizide Wirkungswert wurde bei Bakterien nach 24 Stunden Bebrütungszeit bei 37°C und bei Pilzen nach 48 Stunden Bebrütungszeit bei 28°C bis 30°C visuell bestimmt. Dabei ergaben sich die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Werte in ppm der Aktivsubstanzen:

	<u>Mikroorganismus</u>	<u>Testkomponente</u>	<u>Vergleichskomponente</u>
	Aspergillus niger	500	1000
25	Pseudomonas aeruginosa	25	70
	Salmonella typhosa	9	20
	Staphhylococcus aureus	7	20
30	Escherichia coli	10	25

Die Tabelle zeigt, daß die Wirkungswerte der erfindungsgemäßen Testkomponente im Vergleich zu der aus der DE-PS 24 50 666 bekannten Vergleichskomponente,



- 10 -

bezogen auf die jeweilige Aktivsubstanz, hinsichtlich  
aller hier genannten Mikroorganismen wesentlich ver-  
bessert ist.

5



- 11 -

5

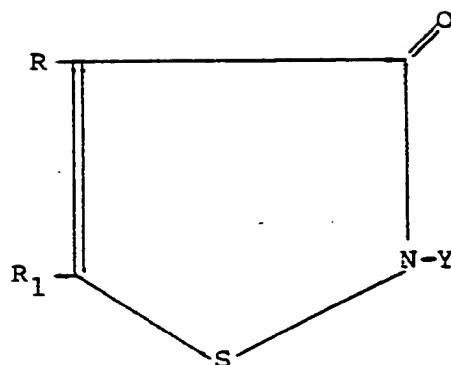
Ansprüche:

- 10 1. Mittel zur antimikrobiellen Behandlung von insbesondere zur Tiefkühlung vorgesehenen Lebensmitteln wie beispielsweise Fisch, Fleisch, Garneelen, Geflügel, sowie von Futtermitteln, insbesondere Trockenfutter aus Fisch- und Walabfällen, Garneelenmehlen, Tierkörpermehlen, Fleischfuttermehlen und Blut-
- 15 mehlen, bei dem eine quaternäre Oniumverbindung, insbesondere eine quaternäre Ammoniumverbindung, zumindest mit einem weiteren Bestandteil vermischt ist, dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Bestandteil zumindest eine Isothiazolinone-Verbindung
- 20 ist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Isothiazolinone-Verbindung(en) die folgende allgemeine Formel hat bzw. haben:

25



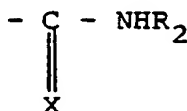
-12 -



10

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl R als auch R<sub>1</sub> Wasserstoffatome, Chloratome, Bromatome oder Methylgruppen bedeuten und daß Y eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Cyklohexylgruppe, eine gegebenenfalls durch eine niedermolekulare Alkylgruppe oder niedermolekulare Alkoxygruppe substituierte Aralkylgruppe mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, eine 2- oder 4-Chlorbenzylgruppe, eine 2,4- oder 3,4-Dichlorbenzylgruppe, eine Hydroxymethylgruppe, ein gegebenenfalls durch Chlor, niedermolekulare Alkylgruppen, eine Nitrogruppe oder Carbäthoxygruppe substituierter Phenylrest oder eine Carbamoxyalkylgruppe der allgemeinen Formel

25



30

bedeutet, worin X ein Sauerstoffatom oder Schwefelatom und R<sub>2</sub> eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Carbäthoxymethylgruppe, eine Chlorphenylgruppe, eine 2,5- oder 3,4-Dichlorphenylgruppe oder eine 4-Nitrophenylgruppe bedeutet.

35

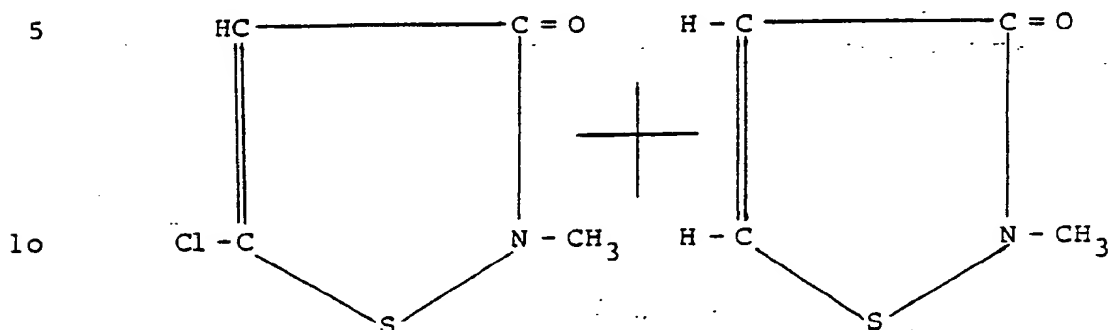
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Isothiazolinone-Verbindung(en) eine Isothiazolin-Verbindung mit der Zusammensetzung





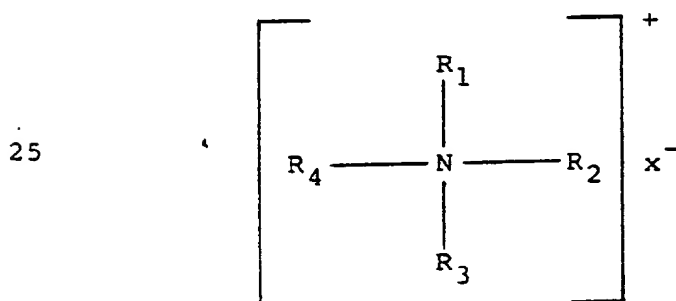
- 13 -

5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-4-one und  
2-methyl-4-isothiazolin-3-one im Gewichtsverhältnis  
3:1 ist bzw. sind und die Formel hat bzw. haben:



5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
15 daß das Molekulargewicht der Isothiazolin-Verbin-  
dung(en) ca. 148,5 bzw. 114 beträgt.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß die quaternäre Ammoniumverbin-  
20 dung die allgemeine Formel

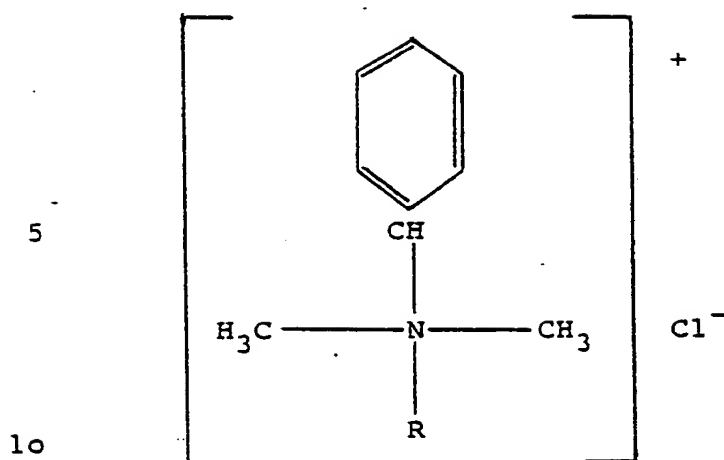


30 hat, bei der zumindest einer der Substituenten  
 $\text{R}_1$  bis  $\text{R}_4$  höhermolekularer Natur ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
gekennzeichnet, daß die quaternäre Oniumverbindung  
35 eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel ist:



- 14 -



bei der der Substituent R ein höhermolekulares n-Alkyl ist.

- 15 8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das n-Alkyl die Verteilung 40% C12, 50% C14 und 10% C16 hat.
- 20 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichts-Mischungsverhältnis der quaternären Oniumverbindung zu der Isothiazolinone-Verbindung im Bereich 1:1 bis 20:1 liegt.
- 25 10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichts-Mischungsverhältnis im Bereich von 9:1 liegt.
- 30 11. Anwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für Futtermittel in einem Gewichtsverhältnis von einem Teil des Mittels auf 50 bis 250 Teile des Futtermittels.
- 35 12. Anwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für Lebensmittel in einer wässrigen Lösung in einer Konzentration von 1:500 bis 1:2500.



- 15 -

13. Verfahren zur Herstellung des Mittels nach einem  
der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Isothiazolinone-Verbindung mit der qua-  
ternären Ammoniumverbindung bei Temperaturen  
5 nicht über 50°C, vorzugsweise 25°C bis 45°C, so-  
wie beim Umgebungsdruck miteinander vermischt  
wird.

10



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 83/00234

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>3</sup> A 23 L 3/34; A 23 L 3/36; A 23 B 4/08; A 23 B 4/14; A 23 K 3/00; A 01 N 43/80; A 01 N 33/12		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>3</sup>	A 23 L; A 23 B; A 23 K; A 01 N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>		
Category <sup>6</sup>	Citation of Document, <sup>15</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
X	DE, A, 2930865 (SCHULKE & MAYR) 12 February 1981, see claims 1, 2, 3 page 6, paragraph 2 to page 10, paragraph 1; page 12, paragraph 2 to page 22	1-5, 9, 10, 13
X	US, A, 4173643 (A.B. LAW) 06 November 1979, see claims 1-8; column 1, line 23 to column 4, line 68; example I to XV	1-10, 13
Y	GB, A, 2044776 (BACILLOLFABRIK DR. BODE & CO.) 22 October 1980, see claims 1 to 3; examples 1 and 2	1, 2, 11-13
Y	GB, A, 2011790 (BACILLOLFABRIK DR. BODE & CO.) 18 July 1979, see claims 1-6; examples 1 to 3	1, 2
Y	DE, A, 245066 (RIEMER, FREIMUT) 29 April 1976, see claims 1, 3, 4; pages 1 to 3; page 6, 2. end half only	1, 6-8, 11, 12
A	US, A, 3761488 (S.N.A. LEWIS et al.) 25 September 1973, see the whole claims, in particular column 20, lines 45-46	1-5
A	DE, A, 2438035 (I.C.I) 27 February 1975, see the whole patent document	1
P, Y	CA, A, 1131404 (RHOM& HAAS) 14 September 1982, see patent document 1-6, 8-10; page 2, line 11 to page 8, line 3	1-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>15</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>1</sup>		Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>
09 December 1983 (09.12.83)		10 January 1984 (10.01.84)
International Searching Authority <sup>3</sup>		Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>
European Patent Office		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (October 1981)

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/EP 83/00234 (SA 5757)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/12/83

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 2930865	12/02/81	US-A- 4379137	05/04/83
US-A- 4173643	06/11/79	FR-A, B 2255083	18/07/75
		DE-A, B, C 2459446	26/06/75
		GB-A- 1488891	12/10/77
		GB-A- 1488892	12/10/77
		CA-A- 1036070	08/08/78
		JP-A- 50095429	29/07/75
		SE-A- 7710162	09/09/77
		SE-A- 7415860	23/06/75
		SE-B- 430119	24/10/83
		SE-B- 430373	14/11/83
GB-A- 2044776	22/10/80	DE-A- 2906276	28/08/80
		JP-A- 55147535	17/11/80
GB-A- 2011790	18/07/79	DE-A- 2800766	19/07/79
		JP-A- 54129125	06/10/79
		DE-A- 2906276	28/08/80
DE-A- 2450666	29/04/76	None	
US-A- 3761488	25/09/73	US-A- 4105431	08/08/78
		US-A- 4243403	06/01/81
		US-A- 4325201	20/04/82
		DE-A- 1800362	08/05/69
		NL-A- 6803118	10/09/68
		FR-A- 1555416	24/01/69
		CH-A- 345168	15/10/70
		US-A- 3523121	04/08/70
		GB-A- 1224662	10/03/71
		CH-B- 502058	31/01/71
		DE-A, B, C 1695670	10/12/70
		CH-B- 510382	31/07/71
		BE-A- 711882	09/09/68
		DE-A, C 1792775	19/06/75
		AT-A- 297397	15/02/72
		OA-A- 2758	15/12/70
		DE-A- 1792816	30/09/82
		US-A- 3452034	24/06/69

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/EP 83/00234 (SA 5757)

		FR-A-	1598989	15/07/70
		GB-A-	1240281	21/07/71
		SE-B-	377692	21/07/75
DE-A- 2438035	27/02/75	AU-A-	7162774	29/01/76
		GB-A-	1461909	19/01/77
		JP-A-	50048135	30/04/75
CA-A- 1131404	14/09/82	None		

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 83/00234**

<b>I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>1</sup> Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC <b>Int.Kl.<sup>3</sup>: A 23 L 3/34; A 23 L 3/36; A 23 B 4/08; A 23 B 4/14; A 23 K 3/00; A 01 N 43/80; A 01 N 33/12</b>																	
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b> <div style="text-align: center; border: 1px solid black; padding: 2px;">Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>4</sup></div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%; border: 1px solid black; padding: 2px;">Klassifikationssystem</th> <th style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Klassifikationssymbole</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px; vertical-align: top;">Int.Kl.<sup>3</sup></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">A 23 L; A 23 B; A 23 K; A 01 N</td> </tr> </table> <p style="text-align: center; font-size: small;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>5</sup></p>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Kl. <sup>3</sup>	A 23 L; A 23 B; A 23 K; A 01 N											
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole																
Int.Kl. <sup>3</sup>	A 23 L; A 23 B; A 23 K; A 01 N																
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>14</sup></b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border: 1px solid black; padding: 2px;">Art<sup>7</sup></th> <th style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile<sup>17</sup></th> <th style="width: 10%; border: 1px solid black; padding: 2px;">Betr. Anspruch Nr.<sup>18</sup></th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">DE, A, 2930865 (SCHULKE &amp; MAYR) 12. Februar 1981, siehe Patentansprüche 1,2,3; Seite 6, Absatz 2 bis Seite 10, Absatz 1; Seite 12, Absatz 2 bis Seite 22, ganz --</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top;">1-5,9,10,13</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">US, A, 4173643 (A.B. LAW) 6. November 1979, siehe Patentansprüche 1-8; Spalte 1, Zeile 23 bis Spalte 4, Zeile 68; Beispiele I bis XV --</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top;">1-10,13</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">GB, A, 2044776 (BACILLOLFABRIK DR. BODE &amp; CO.) 22. Oktober 1980, siehe Patentansprüche 1 bis 3; Beispiele 1 und 2 --</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top;">1,2,11-13</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top;">Y</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">GB, A, 2011790 (BACILLOLFABRIK DR. BODE &amp; CO.) 18. Juli 1979, siehe Patentansprüche 1-6; Beispiele 1 bis 3 --</td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top;">1,2</td> </tr> </table>			Art <sup>7</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile <sup>17</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>18</sup>	X	DE, A, 2930865 (SCHULKE & MAYR) 12. Februar 1981, siehe Patentansprüche 1,2,3; Seite 6, Absatz 2 bis Seite 10, Absatz 1; Seite 12, Absatz 2 bis Seite 22, ganz --	1-5,9,10,13	X	US, A, 4173643 (A.B. LAW) 6. November 1979, siehe Patentansprüche 1-8; Spalte 1, Zeile 23 bis Spalte 4, Zeile 68; Beispiele I bis XV --	1-10,13	Y	GB, A, 2044776 (BACILLOLFABRIK DR. BODE & CO.) 22. Oktober 1980, siehe Patentansprüche 1 bis 3; Beispiele 1 und 2 --	1,2,11-13	Y	GB, A, 2011790 (BACILLOLFABRIK DR. BODE & CO.) 18. Juli 1979, siehe Patentansprüche 1-6; Beispiele 1 bis 3 --	1,2
Art <sup>7</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile <sup>17</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>18</sup>															
X	DE, A, 2930865 (SCHULKE & MAYR) 12. Februar 1981, siehe Patentansprüche 1,2,3; Seite 6, Absatz 2 bis Seite 10, Absatz 1; Seite 12, Absatz 2 bis Seite 22, ganz --	1-5,9,10,13															
X	US, A, 4173643 (A.B. LAW) 6. November 1979, siehe Patentansprüche 1-8; Spalte 1, Zeile 23 bis Spalte 4, Zeile 68; Beispiele I bis XV --	1-10,13															
Y	GB, A, 2044776 (BACILLOLFABRIK DR. BODE & CO.) 22. Oktober 1980, siehe Patentansprüche 1 bis 3; Beispiele 1 und 2 --	1,2,11-13															
Y	GB, A, 2011790 (BACILLOLFABRIK DR. BODE & CO.) 18. Juli 1979, siehe Patentansprüche 1-6; Beispiele 1 bis 3 --	1,2															
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>15</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>																	
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">           Datum des Abschlusses der internationalen Recherche:  <b>9. Dezember 1983</b> </td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;">           Absendedatum des internationalen Recherchenberichts:  <div style="text-align: center; font-size: large; font-weight: bold;">10 JAN. 1984</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">           Internationale Recherchenbehörde:  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">           Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten:  <div style="text-align: center;">G. L. M. KRUYDENBERG</div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche: <b>9. Dezember 1983</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts: <div style="text-align: center; font-size: large; font-weight: bold;">10 JAN. 1984</div>	Internationale Recherchenbehörde: <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten: <div style="text-align: center;">G. L. M. KRUYDENBERG</div>											
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche: <b>9. Dezember 1983</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts: <div style="text-align: center; font-size: large; font-weight: bold;">10 JAN. 1984</div>																
Internationale Recherchenbehörde: <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten: <div style="text-align: center;">G. L. M. KRUYDENBERG</div>																

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Oktober 1981)

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (FORTSETZUNG VON BLATT 2)		
Art*	Bezeichnung der Veröffentlichung * soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile **	Beitrag Anspruch Nr. **
Y	DE, A, 2450666 (RIEMER, FREIMUT) 29. April 1976, siehe Patentansprüche 1,3,4; Seiten 1 bis 3 ganz; Seite 6, 2. Hälfte	1,6-8,11,12
A	US, A, 3761488 (S.N.A. LEWIS u.a.) 25. September 1973, siehe die ganze Patentschrift, insbesondere Spalte 20, Zeilen 45,46	1-5
A	DE, A, 2438035 (I.C.I.) 27. Februar 1975, siehe die ganze Patentschrift	1
P,Y	CA, A, 1131404 (ROHM & HAAS) 14. September 1982, siehe Patentansprüche 1-6,8-10; Seite 2, Zeile 11 bis Seite 8, Zeile 3	1-10
-----		



# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 83/00234 (SA 5757)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 22/12/83

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 2930865	12/02/81	US-A- 4379137	05/04/83
US-A- 4173643	06/11/79	FR-A, B 2255083	18/07/75
		DE-A, B, C 2459446	26/06/75
		GB-A- 1488891	12/10/77
		GB-A- 1488892	12/10/77
		CA-A- 1036070	08/08/78
		JP-A- 50095429	29/07/75
		SE-A- 7710162	09/09/77
		SE-A- 7415860	23/06/75
		SE-B- 430119	24/10/83
		SE-B- 430373	14/11/83
GB-A- 2044776	22/10/80	DE-A- 2906276	28/08/80
		JP-A- 55147535	17/11/80
GB-A- 2011790	18/07/79	DE-A- 2800766	19/07/79
		JP-A- 54129125	06/10/79
		DE-A- 2906276	28/08/80
DE-A- 2450666	29/04/76	Keine	
US-A- 3761488	25/09/73	US-A- 4105431	08/08/78
		US-A- 4243403	06/01/81
		US-A- 4325201	20/04/82
		DE-A- 1800362	08/05/69
		NL-A- 6803118	10/09/68
		FR-A- 1555416	24/01/69
		CH-A- 345168	15/10/70
		US-A- 3523121	04/08/70
		GB-A- 1224662	10/03/71
		CH-B- 502058	31/01/71
		DE-A, B, C 1695670	10/12/70
		CH-B- 510382	31/07/71
		BE-A- 711882	09/09/68
		DE-A, C 1792775	19/06/75
		AT-A- 297397	15/02/72
		OA-A- 2758	15/12/70
		DE-A- 1792816	30/09/82
		US-A- 3452034	24/06/69

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :  
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/ EP 83/00234 (SA 5/83)

---

		FR-A-	1598989	15/07/70
		GB-A-	1240281	21/07/71
		SE-B-	377692	21/07/75
<hr/>				
DE-A- 2438035	27/02/75	AU-A-	7162774	29/01/76
		GB-A-	1461909	19/01/77
		JP-A-	50048135	30/04/75
<hr/>				
CA-A- 1131404	14/09/82	Keine		
<hr/>				

---

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :  
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

---